

**Patent number:** JP62262743

**Publication date:** 1987-11-14

**Title:** HEAVY METAL ION SCAVENGER

**Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the titled scavenger capable of absorbing selectively mercury in a condition that the mercury is mixed with the heavy metal ions such as lead, zinc and cadmium, etc., by preparing the metal ion scavenger comprising an alkaline metal salt of water insoluble N-dithiocarboxy chitosan as a main component.

**CONSTITUTION:** The alkaline metal salt of the water insoluble N-dithiocarboxy chitosan shown by formula I (wherein M is an alkaline metal such as Na, K, etc.,) is prepared by reacting the water insoluble chitosan shown by formula I and carbon disulfide in the presence of an alkali metal hydroxide at a reaction temp. of 5-100 deg. C for a reaction time of 2-48hr. The titled scavenger is composed of the N-dithiocarboxy chitosan, and is formed to a powdery, a granular or a film like shape. The substituting degree of the N-dithiocarboxy chitosan alkali metal salt is preferably 0.3-0.9 per a glucosamine unit.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-262743

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月14日

B 01 J 20/22

7106-4G

B 01 D 15/00

N-6685-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 重金属イオン捕集剤

⑮ 特 願 昭61-106171

⑯ 出 願 昭61(1986)5月8日

⑰ 発 明 者 浅 尾 由 一 東京都江戸川区平井6-64-8

⑱ 発 明 者 石 黒 正 雄 横浜市磯子区洋光台4-39-36

⑲ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号

⑳ 代 理 人 弁理士 池浦 敏明

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

重金属イオン捕集剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) キチンの脱アセチル化物であるキトサンと二酸化炭素をアルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて得られる水不溶性のN-ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩を主成分とすることを特徴とする重金属イオン捕集剤。

(2) N-ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩がナトリウム又はカリウム塩である特許請求の範囲第1項記載の重金属イオン捕集剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明は、廃水中に含まれる重金属イオン、特に水銀イオンに対して優れた捕集能を有する重金属イオン捕集剤に関する。

## 〔従来技術〕

従来より、各種産業廃水中に含まれる重金属イオン特に水銀イオンを除去する方法として、たと

えばスチレン-ジビニルベンゼン系共重合体樹脂、フェノール系樹脂、アクリルエステル系樹脂あるいは塩化ビニル系樹脂などの合成樹脂にジチオカルバミン酸基、チオール基、チオ尿素基、ポリアミノ基などの官能基を1種又は2種以上導入したイオン交換樹脂あるいはキレート樹脂を重金属イオン捕集剤として用いる方法が知られている。

しかしながら、これらの除去方法においては、樹脂が高価であり、その寿命も短いためランニングコストが高い等の欠点がある上、その重金属イオン捕集能が小さいため、高濃度の重金属イオンを含有する廃水に適用した場合、重金属イオン特に水銀イオンをその環境基準値以下まで除去できないという欠点があった。

また、廃水をあらかじめ中和法あるいは硫化法により前処理し、水銀を水酸化物や硫化物として沈澱させ、低濃度化した後、上記キレート樹脂等で処理する方法も知られているが、この方法においても、水銀イオンをその環境基準値である0.5 ppb以下まで除去することは困難であった(水処理

技術Vol.26 No.9 1985年)。

一方、天然に豊富に存在する多糖類の1つであるキチンの脱アセチル化物であるキトサンあるいはキトサンと二硫化炭素をアンモニアの存在下で反応させて得られる水不溶性のジチオカルボキシキトサンのアンモニウム塩を利用して廃水中の重金属イオンを捕集する方法も提案されているが(R.A.A.Muzzarelli "Chitin" Pergamon Press 1977年; "Carbohydrate Research" 104,p235~243,1982年)、これらの化合物も水銀に対する捕集能が充分でなく、廃水中の水銀濃度をその環境基準値以下までに低減することができなかった。

#### 【目 的】

本発明は、鉛、亜鉛、カドミウム等の他の重金属イオンが含まれていても水銀を選択的に吸着することができ、しかも水銀をその環境基準値以下までに除去し得る重金属イオン特に水銀イオンに対する捕集能に優れた重金属イオン捕集剤を提供することにある。

#### 【構 成】

金属を示す。)

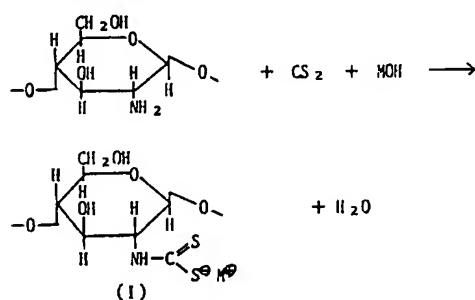
本発明の重金属イオン捕集剤は、高活性なアミノ基を有するキトサンをベースとし、かつ重金属イオンとキレート結合し得るジチオカルボキシアリカリ金属塩がアミノ基に導入された構造を有することから、重金属イオン特に水銀イオンの捕集能に優れたものであり、したがって高濃度の水銀イオンを含む排水に適用した場合においても、従来のように中和法や硫化法による前処理工程を施すことなく、水銀イオンを充分に吸着することができ、しかも水銀イオンを従来のキレート樹脂では困難であった環境基準値以下までに除去し得るものである。

以下、本発明について、更に詳細に説明する。本発明の重金属イオン捕集剤である水不溶性の前記一般式(1)で示されるN-ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩は、キトサンと二硫化炭素をアルカリ金属水酸化物の存在下で反応させることによって合成される。

本発明において、原料として用いるキトサンは

本発明によれば、キチンの脱アセチル化物であるキトサンと二硫化炭素をアルカリ金属水酸化物の存在下で反応させて得られる水不溶性のN-ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩を主成分とすることを特徴とする重金属イオン捕集剤が提供される。

すなわち、本発明の重金属イオン捕集剤は、下記反応式に示されるように、キトサンと二硫化炭素をアルカリ金属水酸化物の存在下で反応させることにより得られる水不溶性のN-ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩(1)を主成分とすることを特徴とする。



(式中、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ

水に不溶性であることが必要であり、このものは、たとえば、えび、カニ等の甲殻などに含まれ、安価かつ大量に入手し得るキチン(N-アセチル化-D-グルコサミンがβ-1,4位に結合したものを)を30~50%のアルカリ水溶液で50~130℃の温度で脱アセチル化することにより得ることができる。本発明においては、キトサンは脱アセチル化率が好ましくは65~100%、特に好ましくは70~98%のものを使用する。脱アセチル化率が65%未満のものでは、二硫化炭素との反応性が低下し、また生成物であるN-ジチオカルボキシキトサンアルカリ金属塩の重金属イオン捕集能も低下する傾向にあるからである。

また、キトサンの分子量は、通常50,000以上、好ましくは100,000以上とする。分子量が50,000未満のものでは、目的とする水不溶性のN-ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩が得られない。

また、本発明におけるキトサン、二硫化炭素及びアルカリ水酸化物の反応態様には、特に制限は

ないが、二酸化炭素はキトサンの構成単位であるグルコサミンに対して0.5～5倍モル、望ましくは1～3倍モル使用される。又、アルカリ金属水酸化物として、二酸化炭素に対して1.0～1.5倍モル量のカセイソーダ又はカセイカリを、溶媒として含水イソプロピルアルコール等のアルコール溶媒を用いることが好ましい。

反応温度及び反応時間についても特別の制限はないが、通常は、反応温度を5～100℃、反応時間を2～48時間とする。

本発明の重金属イオン捕集剤である水不溶性のN-ジチオカルボキシアルカリ金属塩の置換度は、キトサンの構成成分であるグルコサミン単位当たり0.2～1.0、好ましくは0.3～0.9とするのが適当であり、またイオン含有率は4～25%、好ましくは62.3%とするのがよい。

本発明の重金属イオン捕集剤は、粉末状、粒状、フィルム状などの任意の形状で用いることができる。

粉末状や、粒状の形状で用いる場合には、これ

ノ基を有するキトサンをベースとし、かつ重金属イオンとキレート結合し得るジチオカルボキシアルカリ金属塩を含有した構造を有することから、重金属イオン特に水銀イオンの捕集能に優れたものであり、従って、高濃度の水銀イオンを含む排水に適用した場合においても、従来のように中和法や硫化法による前処理工程を施すことなく、水銀イオンを十分に吸着することができるため、スラッジ処理工程を省くことができ、しかも水銀イオンを従来のキレート樹脂では困難であった環境基準値である0.5ppb以下までに除去し得るものである。

また、排水中から水銀を選択的に回収し、再利用できるなど非常に有用な重金属イオン捕集剤といえることができる。従って、本発明の重金属イオン捕集剤は、大学、研究所、病院、或はソーダ工業、電池工業等から排出される水銀の除去の用途に極めて適したものである。

#### 〔実施例〕

本発明を、更に詳細に説明するため以下に実施

をカラムに充填し、重金属イオンを含有する水溶液を通過させるカラム方式あるいは重金属イオンを含有する水溶液中に粉末又は粒状物を加え、攪拌することによって両者を十分に接触させるバッチ方式を用いることもできる。さらに、粉末状、粒状の捕集剤をパルプスラリー液に添加し、次いで抄紙、乾燥して得られる吸着濾紙として用いることもできる。

また、本発明においては、捕集剤と接触させるに先立って重金属イオンを含む水溶液のpHを1～10、好ましくは3～8に調整することが望ましい。このようなpH調整を行うと重金属イオン捕集能が向上するという点で有利となる。

また、本発明の重金属イオン捕集剤は、水銀イオン、銅イオン、カドミウムイオン、ニッケルイオン等の種々の重金属イオンを捕集し得るものであるが、特に水銀イオンに対する捕集能に優れたものである。

#### 〔効果〕

本発明の重金属イオン捕集剤は、高活性なアミ

例を示す。

#### 実施例1

脱アセチル化率85%の水不溶性粉末キトサン20g(水分15.0%、分子量はGPC法により15万)と80%イソプロピルアルコール水溶液160gを冷却管及び滴下ロートを備えつけた300mlのセパラブルフラスコに仕込んだ。攪拌下、湯浴中で加熱し、系内の温度が55℃に達した時二酸化炭素16.1gを滴下ロートより添加した。以下、反応温度を55～60℃に保ち、10%カセイソーダ水溶液13.2gを1.5時間毎に4回添加した。カセイソーダの添加終了後、同温度で30分間攪拌し、続いて冷却、濾過した。濾過液を洗浄液が中性になるまで50%イソプロピルアルコール水溶液で洗浄した後、乾燥して淡黄色の粉末23gを得た。このものは、赤外吸収スペクトルで1500 $\text{cm}^{-1}$ に新しく $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ の吸収がみられることからN-ジチオカルボキシキトサンナトリウム塩を含むことが確認された。又、元素分析の結果、S含量は11.4%で、その値から計算したジチオカルボキシナトリウム塩の置換度はグ

ルコサミン単位当り0.43であった。

次に、100ppmの水銀を含む塩化第二水銀の水溶液200ml (pH=3.1)に80メッシュパスの上記反応生成物を0.10g(乾燥物換算)添加し、25℃で30分間攪拌した。その後、濾過し、濾液中の水銀イオン濃度を原子吸光法により測定した。その結果を表-1に示す。

#### 実施例2

60%イソプロピルアルコール180gを冷却管を備えつけた300mlセパラブルフラスコに仕込んだ。カセイソーダ5.3gを溶解させた後、脱アセチル化率85%の水不溶性粉末キトサン18g(水分7.1%、分子量はGPC法により15万)及び二硫化炭素9.7gを加え室温で1時間攪拌した。次に昇温し更に60℃で5時間攪拌した。冷却後、濾過し、濾過液を洗浄液が中性になるまで50%イソプロピルアルコール水溶液で洗浄した。次いで、乾燥し淡黄色の粉末19gを得た。元素分析の結果、S含量は6.3%で、その値から計算したジチオカルボキシナトリウム塩の置換度はグルコサミン単位当り0.21であった。

#### 比較例1

実施例2で用いた水不溶性粉末キトサン21g(水分7.1%、分子量はGPC法により15万)、二硫化炭素69g、29%アンモニア水溶液137g、そしてメタノール600mlを冷却管を備えつけた1ℓのセパラブルフラスコに仕込み、室温で8時間攪拌した。その後、濾過し、濾過液をメタノールで洗浄、次いで乾燥して淡黄色の粉末25gを得た。元素分析の結果、S含量は6.6%でその値から計算したジチオカルボキシアニモニウム塩の置換度はグルコサミン単位当り0.22であった。以下、実施例1と同様の操作を行ないその水銀捕集能を調べた。その結果を表-1に示す。

#### 比較例2, 3

実施例1で原料として用いた80メッシュパスのキトサン及び市販の水銀専用キレート樹脂について実施例1と同様の方法で水銀捕集能を調べた。その結果を表-1に示す。

以後、実施例1と同様の操作を行ない、その水銀捕集能を調べた。その結果を表-1に示す。

#### 実施例3

脱アセチル化率65%の水不溶性粉末キトサン20g(水分5%、分子量はGPC法により15万)と80%イソプロピルアルコール水溶液160gを、冷却管及び滴下ロートを備えつけた300ml容セパラブルフラスコに仕込んだ。攪拌下、湯浴中で加熱し、系の温度が55℃に達した時二硫化炭素20gを滴下ロートより添加した。以後、反応温度を55~60℃に保ち20%カセイソーダ水溶液10.5gを2時間毎に5回添加した。カセイソーダの添加終了後、同温度で30分間攪拌し、続いて冷却、濾過した。濾過液を洗浄液が中性になるまで50%イソプロピルアルコール水溶液で洗浄した。次いで乾燥し、淡黄色の粉末25gを得た。元素分析の結果、S含量は13.6%でその値から計算したジチオカルボキシナトリウム塩の置換度はグルコサミン単位当り0.8であった。以後、実施例1と同様の操作を行ないその水銀捕集能を調べた。その結果を表-1に示す。

表-1

	捕集剤	添加量(乾燥物換算)(g)	残存水銀イオン濃度
実施例1	N-ジチオカルボキシキトサンナトリウム塩	0.1	0.5PPb以下
実施例2	同上	0.4	0.5PPb以下
実施例3	同上	0.1	0.5PPb以下
比較例1	N-ジチオカルボキシキトサンアンモニウム塩	0.4	700PPb
比較例2	キトサン	0.4	2PPb
比較例3	市販水銀専用キレート樹脂	0.4	25PPb

#### 実施例4

1000PPmの水銀を含む塩化第二水銀の水溶液200ml (pH=3.4)に実施例1及び比較例1で得られた捕集剤を0.1g(乾燥物換算)添加し25℃で8時間攪拌した。その後、濾過し、濾液中の水銀イオン濃度を原子吸光法により測定し、その値から捕集剤1g当りの水銀飽和吸着量を求め比較した。その結果を表-2に示す。

表-2

	捕集剤	水銀飽和吸着量(g/g/捕集剤1g)
実施例4	N-ジチオカルボキシキトサンナトリウム塩	1.4
比較例4	N-ジチオカルボキシキトサンアンモニウム塩	0.7

実施例1~4、比較例1、4の結果から、本発明のN-ジチオカルボキシキトサンアルカリ金属塩は、N-ジチオカルボキシキトサンアンモニウム塩と比べ、残存水銀イオン濃度をさらに1400分の1以下に低下させることができ、また捕集剤1g当りの水銀捕集容量においても優れていることがわかる。

#### 実施例 5

水銀イオン、カドミウムイオン、亜鉛イオン、鉛イオン各 $7.5 \times 10^{-3}$  mg/l づつ含む二塩化物の水溶液300 ml (pH=3.1)に実施例1で得られた反応生成物を0.09g(乾燥物換算、各々の重金属イオンに対して当量に相当)を添加し、25℃で30分間攪拌した。濾過後、各々の重金属イオン濃度を原子吸光法により測定し、水銀に対する選択性を調べた。その結果を表-3に示す。

表-3

重金属イオンの種類	処理前の重金属イオン濃度	処理後の重金属イオン濃度
水 銀	50PPm	0.5PPb以下
カドミウム	28PPm	28PPm
亜 鉛	16PPm	16PPm
鉛	52PPm	52PPm

重金属捕集剤は、一般に他の重金属が共存する

原子吸光法で測定した結果0.5PPb以下であった。

#### 実施例 8

実施例1で得られた80メッシュパスの捕集剤10g(乾燥物換算)を $1.5 \phi \times 15$ cmのカラムに充填し、この中に水銀を50PPm含有する塩化第二水銀水溶液1.5 mlを1 ml/minの速度で流下させ、留出液中の水銀濃度を原子吸光法で求めたところ0.5PPb以下であった。

処理水において、問題の多い水銀イオンの捕集能が低下する傾向があるが、本発明のN-ジチオカルボキシキトサンのアルカリ金属塩は特に水銀イオンに対して選択性があり、他の重金属イオンが共存する系であっても水銀イオンを環境基準値以下まで除去できることがわかる。

#### 実施例 6

500PPmの水銀を含む塩化第二水銀の水溶液200 ml (pH=3.2)に、実施例1で得られた捕集剤を0.6 g(乾燥物換算)を添加し、25℃で30分間攪拌した。その後、濾過し、濾液中の水銀イオン濃度を原子吸光法により測定したところ0.5PPb以下であった。

#### 実施例 7

パルプ(LBKP 100%、カナダ標準濾水度400 ml) 7.53gを含有するパルプスラリー液1 mlに実施例1で得られた80メッシュパスの捕集剤1.30g(乾燥物換算)を添加し、直径19cmの丸型手スキ機で抄紙、次いで乾燥した。かくして得られた濾紙を用いて20PPmの水銀を含有する塩化第二水銀水溶液100 ml (pH=3.3)を自然濾過した。濾液の水銀濃度を

特許出願人 ライオン株式会社  
代理人 井理士 池 浦 敏 明